

Best Available Copy

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-198281

(43)Date of publication of application : 27.07.1999

(51)Int.Cl.

B32B 9/00

B29D 7/00

(21)Application number : 10-005890

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 14.01.1998

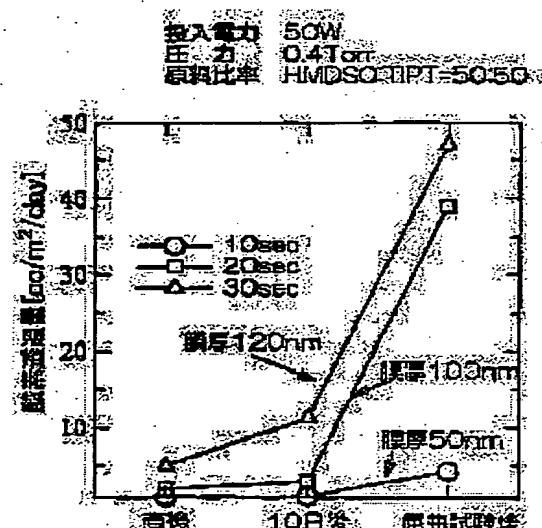
(72)Inventor : BESSHIO MASAHIRO
TAKEUCHI NAOKAZU

(54) PRODUCTION OF GAS BARRIER COMPOSITE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily produce a gas barrier composite film with good operability by an apparatus relatively low in vacuum degree.

SOLUTION: A gas barrier composite film is produced by using a raw material compsn. prepared by compounding at least one organometal compd. selected from a group consisting of organo-Ti, organo-Al and organo-Mg compds being liquid within a temp. range of 20-150° C with an organo-Si compd. liquid within a temp. range of 20-150° C to form a membrane based on SiO₂ and oxide of at least one metal selected from a group consisting of Ti, Al and Mg on a polymeric film to which pretreatment for the removal of a contaminant and surface activation is preliminarily applied.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

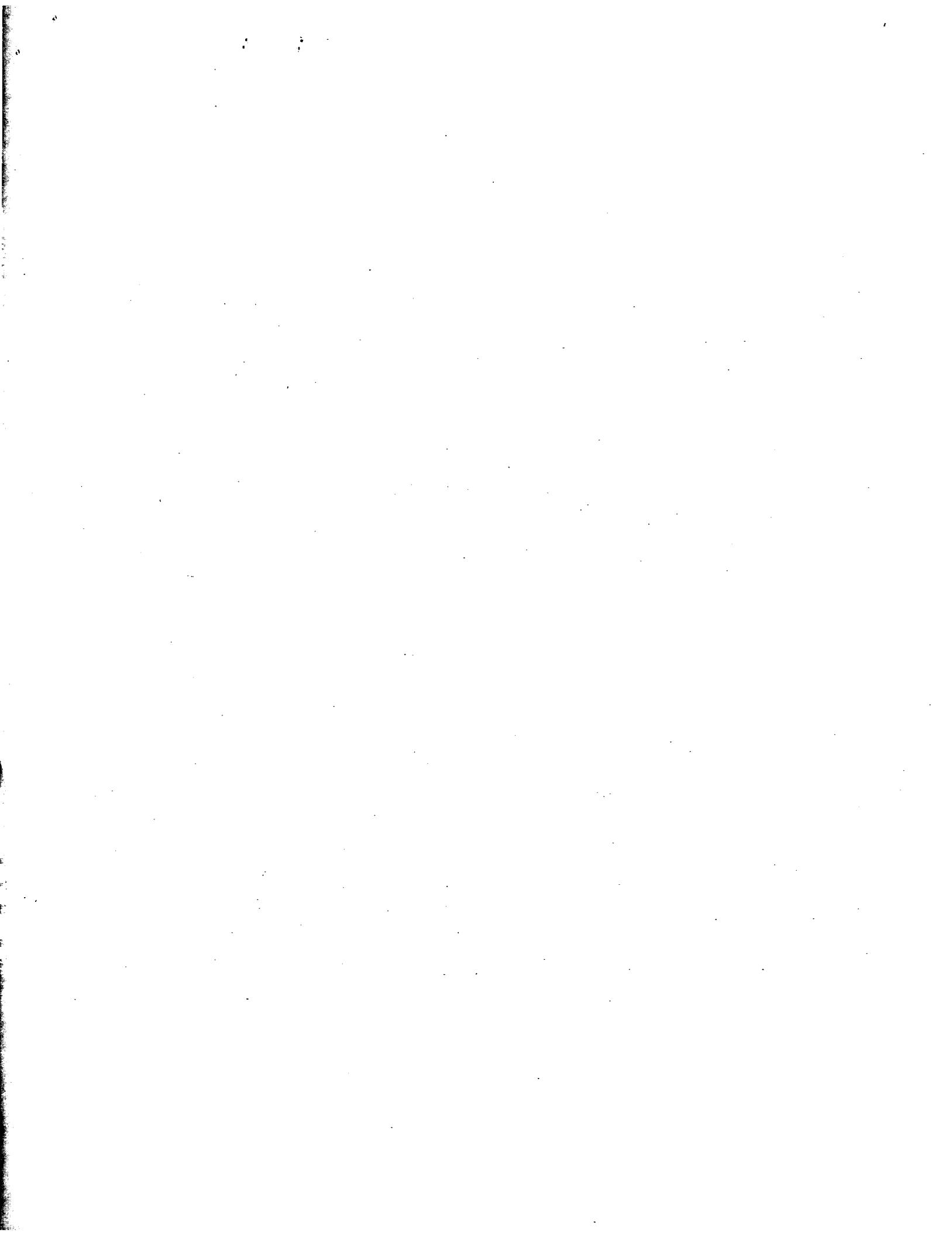
[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-198281

(43)公開日 平成11年(1999)7月27日

(51)Int.Cl.
B 32 B 9/00
B 29 D 7/00

識別記号

F I
B 32 B 9/00
B 29 D 7/00

A

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願平10-5890

(22)出願日 平成10年(1998)1月14日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 別所 正博

愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地

三菱重工業株式会社名古屋研究所内

(72)発明者 竹内 直和

愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地

三菱重工業株式会社名古屋研究所内

(74)代理人 弁理士 萩原 亮一 (外2名)

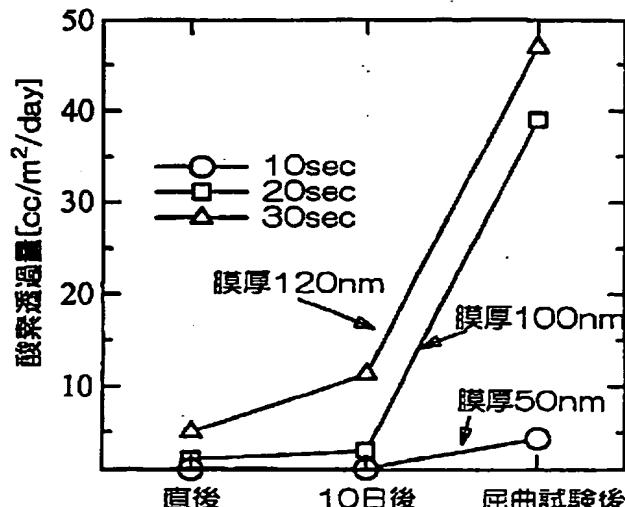
(54)【発明の名称】ガスバリア性複合フィルムの製造方法

(57)【要約】

【課題】 比較的低真圧度の装置で操作性よく容易に製造することができるガスバリア性複合フィルムの製造方法を提供すること。

【解決手段】 予め汚れ物質の除去、表面の活性化のための前処理を施した高分子フィルム上に、20～150℃の温度域において液体である有機Si化合物に、20～150℃の温度域において液体である有機Ti、Al及びMg化合物からなる群から選ばれる1種以上の有機金属化合物を配合した原料組成物を使用し、プラズマCVD法によりSiO₂とTi、Al及びMgからなる群から選ばれる1種以上の金属酸化物とを主成分とする薄膜を形成させることを特徴とするガスバリア性複合フィルムの製造方法。

投入電力 50W
圧力 0.4Torr
原料比率 HMDSO:TiPT=50:50



(2)

I

【特許請求の範囲】

【請求項1】 予め汚れ物質の除去、表面の活性化のための前処理を施した高分子フィルム上に、20～150℃の温度域において液体である有機Si化合物に、20～150℃の温度域において液体である有機Ti、Al及びMg化合物からなる群から選ばれる1種以上の有機金属化合物を配合した原料組成物を使用し、プラズマCVD法によりSiO₂とTi、Al及びMgからなる群から選ばれる1種以上の金属酸化物とを主成分とする薄膜を形成させることを特徴とするガスバリア性複合フィルムの製造方法。

【請求項2】 SiO₂とTi、Al及びMgからなる群から選ばれる1種以上の金属酸化物とを主成分とする薄膜を形成させた後に、後処理としてO₂プラズマ処理を行うことを特徴とする請求項1に記載のガスバリア性複合フィルムの製造方法。

【請求項3】 前記薄膜の厚みが10～100nmの範囲であることを特徴とする請求項1又は2に記載のガスバリア性複合フィルムの製造方法。

【請求項4】 有機Si化合物と有機Ti、Al及びMg化合物からなる群から選ばれる1種以上の有機金属化合物との比率がSiとTi、Al及びMgからなる群から選ばれる1種以上の金属との原子比で0.2/1～10/1であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のガスバリア性複合フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はガスバリア性複合フィルム、特に酸素バリア性及び/又は水蒸気バリア性に優れたガスバリア性複合フィルムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ガスバリア性に優れたフィルムとして、各種フィルム上にアルミニウムを積層したもの、ポリビニリデン樹脂やポリビニリデンポリアクリル酸共重合体樹脂をコーティングしたもの、あるいはSiO₂等の薄膜をコーティングしたものなどが知られている。これらのガスバリア性フィルムの製造方法としては、各種フィルム上に真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の方法で薄膜を形成させる方法が行われている。さらに、ガスバリア性や耐屈曲性、透明性の向上をはかるために、各種の物質を複合させたコーティング膜が提案されている。例えば、特公平7-59748号公報には、真空系内で高分子フィルムの表面温度を、該高分子フィルムのガラス転移温度以上に加熱しながら、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングのいずれかの方法で金属、金属酸化物、ケイ素酸化物の薄膜層を形成させることを特徴とする蒸着膜と高分子基材との密着性の優れた複合フィルムが開示されている。また、特開平6-23902号公報には、透明プラスチックフィルムからなる基材上に酸化アルミニウムと酸化珪

2

素とからなる透明薄膜を設けた透明性、ガスバリア性、耐レトルト性に優れた透明ガスバリアフィルムが提案されており、その好ましい製造方法としては金属を加熱して気相で酸素と反応させる反応蒸着法、電子線によるAl₂O₃とSiO₂を蒸着源とする電子ビーム蒸着法、Al₂O₃とSi又はSiO₂を加熱し、必要に応じて気相で酸素を反応させる反応蒸着法が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 前記の改良法はいずれも固体の原料を使用するため、複合膜を作製する際に薄膜組成の制御が困難であったり、原料が高価で経済性が悪いという問題点を有している。また、いずれの方法も10⁻³Torr以上の高い真空中度を要するため、設備コスト（イニシャルコスト）やランニングコストが高いという問題点がある。本発明はこのような従来技術の問題点を解決し、ガスバリア性に優れ、透明性も高く、さらに優れた耐屈曲性を有する安定した品質のガスバリア性複合フィルムを、比較的低真空中度の装置で操作性よく容易に製造することができるガスバリア性複合フィルムの製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は予め汚れ物質の除去、表面の活性化のための前処理を施した高分子フィルム上に、20～150℃の温度域において液体である有機Si化合物に、20～150℃の温度域において液体である有機Ti、Al及びMg化合物からなる群から選ばれる1種以上の有機金属化合物を配合した原料組成物を使用し、プラズマCVD法によりSiO₂とTi、Al及びMgからなる群から選ばれる1種以上の金属酸化物とを主成分とする薄膜を形成させることを特徴とするガスバリア性複合フィルムの製造方法である。

【0005】 本発明の方法においては、プラズマCVD法による薄膜の形成後に、後処理としてO₂プラズマ処理を行うことにより未反応原料の酸化を促進させ、コーティング膜の組成をさらに均一化させることができる。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の方法においては、ガスバリア性を有するコーティング膜の原料として20～150℃の温度域において液体である有機Si化合物に、20～150℃の温度域において液体である有機Ti、Al及びMg化合物からなる群から選ばれる1種以上の有機金属化合物を配合した原料組成物を使用する。なお、ここで20～150℃の温度域において液体である化合物とは、20～150℃の範囲内の少なくとも一部で液体である化合物をいう。

【0007】 前記の20～150℃の温度域において液体である有機Si化合物の例としてはテトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、テトラメトキシシラン、メトキシトリメチルシリラン、テトラメチルシリラン、ヘキサメチルトリシロキサン

(3)

3

ン、テトラクロロシラン、トリクロロメチルシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルクロロシランなどを挙げることができるが、特に好ましい化合物としてヘキサメチルジシロキサン (HMD SO : C₆H₁₈OSi₂ : 沸点100°C) がある。

【0008】20~150°Cの温度域において液体である有機Ti、Al及びMg化合物の例としてはチタニウムイソプロポキシド、アルミニウムイソプロポキシド、マグネシウムエトキシドなどを挙げることができる。中でも有機Ti化合物であるチタニウムイソプロポキシド (C₁₂H₂₈O₄ Ti : TiPT : 融点18°C) が好適である。

【0009】本発明に係るガスバリア性複合フィルムにおいては、成膜後においてSi成分が主としてガスバリア性に寄与しており、Ti、Al又はMg成分がSiの規則正しい配列を崩すことによって耐屈曲性が向上するものと考えられる。なお、有機Ti、Al又はMg化合物の代わりに20~150°Cの温度域において液体である有機Mo又はZn化合物を使用しても同様の効果が得られる。

【0010】有機Si化合物と有機Ti、Al又はMg化合物との使用割合は原子比、すなわち、Si/(Ti、Al又はMg) で0.2/1~10/1の範囲とする。Siの割合がこれより多くなると耐屈曲性が低下し、また、これより少なくなるとガスバリア性の向上が見られない。

【0011】本発明で基材として使用する高分子フィルムの例としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン-6、ナイロン-66、ポリビニルアルコール等が挙げられる。これらの高分子フィルムには添加剤、例えば可塑剤、帯電防止剤、*

表1 処理条件

工 程	圧 力 (Torr)	処理時間 (sec)	処理温度 (°C)	ガス供給量 (cc/min)	印加電力 (W)
前処理	0.1 ~1.0	0 ~120	30 ~100	酸素 5~20	20 ~200
コーティング 処理	0.2 ~2.0	1 ~30	30 ~100	酸素 5~20 Ar 0.5~5	20 ~200
後処理	0.1 ~1.0	0 ~120	30 ~100	酸素 5~20	20 ~200

【0016】

【実施例】以下実施例により本発明の方法をさらに具体的に説明する。ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムを供試体として図1に示す試験装置を使用してコーティングフィルムを作製し、性能評価を行った。

* 滑剤、紫外線吸収剤等が含まれていてもよい。

【0012】次に、本発明の方法によるガスバリア性複合フィルムの一般的な製造方法を示す。先ずプラズマCVD法による薄膜の形成に先立って、真空容器中で高分子フィルムにコロナ放電処理、Ar、He、O₂などによるプラズマ処理等の前処理を施し、高分子フィルムの汚れ物質の除去や表面の活性化を行う。これによって、高分子フィルムとコーティング膜との接着性を向上させることができる。処理条件は、それぞれの処理方法について、それぞれ最適条件を設定すればよいが、最も一般的な方法であるO₂ プラズマ処理の標準的な例を表1に示す。

【0013】次いで、前処理を施した高分子フィルムに所定の比率に調製した有機Si化合物と有機Ti、Al及びMg化合物からなる群から選ばれる1種以上の有機金属化合物を配合した原料組成物を、アルゴンなどの不活性ガスをキャリアガスとして供給し、プラズマCVD法によりコーティングを行い、高分子フィルム上にSiO₂とTi、Al及びMgからなる群から選ばれる1種以上の金属酸化物とを主成分とする厚さ10~100nm、好ましくは40~60nmの薄膜を形成させる。プラズマCVD法によるコーティングの標準的な条件を表1に示す。

【0014】さらに、プラズマCVD法による薄膜の形成後に、後処理としてO₂ プラズマ処理を行うことにより未反応原料の酸化を促進させ、コーティング膜の組成をさらに均一化させることができる。後処理の標準的な条件を表1に示す。

【0015】

【表1】

① 試験準備

厚さ12μmの二軸延伸PETフィルムを直径160mmの円形に切り取り、エタノール浴中で十分超音波洗浄を行い、乾燥した。

50 ② 前処理

(4)

5

洗浄したフィルム1を真空容器2内の基板3上に静置し、真空容器2内を0.1 Torr程度まで十分排気した。次いで酸素(O₂)4を10cc/minの流量で導入し、プラズマ発生装置によりRFプラズマ(高周波プラズマ)を発生させ、RF電極5と基板3との間に50W又は100WのRFプラズマを1分間印加した。プラズマ発生装置は高周波電源6、マッチングユニット7、RF電極5及び基板3から構成されている。

【0017】③ コーティング処理

有機Si化合物としてヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)を使用し、これに配合する有機金属化合物としてチタニウムイソプロポキシド(TIPI:実施例1)、アルミニウムイソプロポキシド(AIP:実施例2)又はマグネシウムエトキシド(MET:実施例3)を使用した。これらの有機金属化合物を所定の割合で混合して調製した液状の有機金属化合物8をキャリアガスであるアルゴン(Argon)9を2cc/minの流量で流してバーリングさせることによって真空容器2内に供給し、所定時間コーティング処理を行った。この間、プラズマ印加及び酸素ガス供給は前処理条件のまま継続した。

【0018】④ 後処理

所定時間コーティング処理を行った後、有機金属化合物の供給を停止し、前処理工程と同様に酸素プラズマを1分間印加することによって後処理を行った。図2中の窒素(N₂)11は真空容器2内を大気圧に戻す際に導入するものであり、四フッ化炭素(CF₄)12は使用により汚染した真空容器2内を洗浄するのに使用し、またアルゴン13は酸素ガスの分圧を制御するのに使用する。

【0019】⑤ 性能評価

作製したコーティングフィルムについて、酸素透過率測定装置(MOCON社製、OX-TRAN 100)を使用して酸素透過量を測定し酸素ガスバリア性を評価するとともに、水蒸気透過量の測定も行った。また、繰返し屈曲試験機(理学工業社製)により繰返し屈曲試験を行ったあとの試料について、再度酸素透過量と水蒸気透過量を測定し、繰返し屈曲前後の透過量を比較することによって、耐屈曲性を評価した。さらに、透明性については作製10日後の試料について全光線透過率を測定し、透過率が60%以上のものを透明性○、40%以上60%未満のものを○、40%未満のものを×とした。

【0020】(実施例1:有機Si化合物に有機Ti化合物を配合した例)前記方法に準じ、表2に示す条件によりコーティングフィルムを作製し、性能評価を行った。結果を表5に示す。表5からHMDSO及びTIPTの両者をHMDSOとTIPTの比率がv o 1%で90/10~10/90となるような割合で使用して作製した本発明のガスバリア性複合フィルム(試料No.3~9)は、いずれも2cc/cm²/day以下と良好

(4)

6

なガスバリア性を示し、10日間放置後もほとんど変化はなく、また、優れた透明性を有しており、耐屈曲試験後の性能劣化も小さかった。一方、有機金属化合物としてTIPTのみを使用した試料No.11ではコーティング膜が形成できず、ガスバリア性の改善効果はなく未処理のものとほぼ同等であり、有機金属化合物としてHMDSOのみを使用した試料No.2ではガスバリア性は良好であるが耐屈曲試験後の酸素透過量が増加していた。また、試料No.2と同じくHMDSOのみを使用し、前処理を行なわなかった試料No.1ではガスバリア性の改善効果もなく、さらに、前処理を行なわなかった以外は試料No.5と同じ条件で作製した試料No.12及び13ではコーティング膜が形成できず、本発明の方法においては前処理が必要であることがわかる。

【0021】なお、同一条件でコーティング時間を10秒、20秒、30秒と変化させた試料No.5、8、10では、薄膜の厚みはそれぞれ50、100、120nmとなった。これらについての酸素透過量の測定結果を表5から抜粋して図示すると図2のようになり、膜厚みが厚くなりすぎると耐屈曲試験後の酸素透過量が急激に増加するようになり、ガスバリア性が低下するので、薄膜の厚みは100nm以下とするのがよいことがわかる。

【0022】また、作製したガスバリア性複合フィルム(試料No.3~10、14)のコーティング膜の組成をESCAにより測定したところ、SiO₂及びTiO₂の存在が確認された。また、試料No.5と同様の条件でコーティング膜を形成後、後処理を行なわなかった試料No.14は、試料No.5に比較して若干性能が低下しているが、ガスバリア性複合フィルムとして十分な性能を有していた。

【0023】(実施例2:有機Si化合物に有機Al化合物を配合した例)実施例1の方法に準じて、有機Ti化合物の代わりに有機Al化合物(アルミニウムイソプロポキシド:AIP)を、HMDSOとAIPの比率がv o 1%で80/20~20/80となるような割合で使用して、表3に示す条件によりコーティングフィルムを作製し、性能評価を行った。結果を表6及び図3に示す。表6及び図3から、有機Ti化合物の代わりに有機Al化合物を使用したもの(試料No.15~17、20)は、有機Ti化合物を使用したものに比較してガスバリア性は若干低いが、全体的には同様な傾向を示し、良好な性能のガスバリア性複合フィルムが得られていることがわかる。

【0024】(実施例3:有機Si化合物に有機Mg化合物を配合した例)実施例1の方法に準じて、有機Ti化合物の代わりに有機Mg化合物マグネシウムエトキシド(MET)を、HMDSOとMETの比率がv o 1%で80/20~20/80となるような割合で使用し、表4に示す条件によりコーティングフィルムを作製し、

(5)

8

性能評価を行った。結果を表7及び図4に示す。表7及び図4から、有機Ti化合物の代わりに有機Mg化合物を使用したもの(試料No. 21~24)は、有機Ti化合物を使用したものに比較してガスバリア性は若干低*

*いが、全体的には同様な傾向を示し、良好な性能のガスバリア性複合フィルムが得られていることがわかる。

【0025】

【表2】

表2 実施例1の条件

試料 No.	前処理 の有無	コーティング						後処理 の有無	
		原料比率(vol%)		印加 電 圧 (W)	圧力 (Torr)	時間 (sec)	膜厚 (nm)		
		HMDSO	TiPT						
0	—	—	—	—	—	—	—	—	
1	無	100	0	50	0.4	10	50	有	
2	有	100	0	50	0.4	10	60	有	
3	有	90	10	50	0.4	10	50	有	
4	有	80	20	50	0.4	10	50	有	
5	有	50	50	50	0.4	10	50	有	
6	有	20	80	50	0.4	10	40	有	
7	有	10	90	50	0.4	10	40	有	
8	有	50	50	50	0.4	20	100	有	
9	有	50	50	100	0.4	10	50	有	
10	有	50	50	50	0.4	30	120	有	
11	無	0	100	50	0.4	10	0	無	
12	無	50	50	50	0.4	10	0	無	
13	無	50	50	50	0.4	10	0	無	
14	有	50	50	50	0.4	10	50	無	

試験No. 0は未処理PETフィルム

【0026】

※※【表3】

表3 実施例2の条件

試料 No.	前処理 の有無	コーティング						後処理 の有無	
		原料比率(vol%)		印加 電 圧 (W)	圧力 (Torr)	時間 (sec)	膜厚 (nm)		
		HMDSO	AIP						
0	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	有	100	0	50	0.4	10	60	有	
15	有	80	20	50	0.4	10	40	有	
16	有	50	50	50	0.4	10	40	有	
17	有	20	80	50	0.4	10	40	有	
18	有	0	100	50	0.4	10	0	有	
19	無	50	50	50	0.4	10	0	無	
20	有	50	50	50	0.4	10	40	有	

試験No. 0は未処理PETフィルム

【0027】

【表4】

(6)

9

表4 実施例3の条件

10

試料 No.	前処理 の有無	コーティング						後処理 の有無	
		原料比率(vol%)		印電 加压 (W)	圧力 (Torr)	時間 (sec)	膜厚 (mm)		
		HMDSO	MET						
0	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	有	100	0	50	0.4	10	60	有	
2 1	有	80	20	50	0.4	10	40	有	
2 2	有	50	50	50	0.4	10	40	有	
2 3	有	20	80	50	0.4	10	40	有	
2 4	有	50	50	50	0.4	10	40	無	

試験No. 0 は未処理PETフィルム

【0028】

* * 【表5】

表5 実施例1の評価結果

試料 No.	酸素透過量 (cc/m ² /day)			水蒸気透過量 (cc/m ² /day)			透明性
	直後	10日後	耐屈曲試験後	直後	10日後	耐屈曲試験後	
0	63.0	—	—	45.0	—	—	◎
1	63.0	63.0	63.0	45.0	45.0	45.0	×
2	1.0	1.2	45.0	2.2	2.2	33.0	×
3	0.9	1.0	11.0	2.4	2.6	27.3	◎
4	0.9	1.1	10.3	2.2	2.3	24.9	◎
5	0.9	1.0	4.3	3.1	3.1	9.4	◎
6	0.9	0.9	4.7	3.0	3.2	8.9	◎
7	1.0	1.1	9.2	3.8	3.9	14.8	◎
8	2.0	3.0	39.0	5.1	5.2	29.5	○
9	1.0	1.1	4.2	2.9	2.9	9.1	○
10	5.0	11.3	47.0	2.8	2.8	35.6	○
11	63.0	—	—	46.0	—	—	○
12	62.0	—	—	45.0	—	—	○
13	63.0	—	—	45.0	—	—	○
14	11.8	10.2	18.7	23.0	21.4	28.6	○

【0029】

【表6】

表6 実施例2の評価結果

試料 No.	酸素透過量 (cc/m ² /day)			水蒸気透過量 (cc/m ² /day)			透明性
	直後	10日後	耐屈曲試験後	直後	10日後	耐屈曲試験後	
0	63.0	—	—	45.0	—	—	◎
2	1.0	1.2	45.0	2.2	2.2	33.0	×
15	3.8	4.0	8.3	4.2	4.2	8.2	◎
16	3.9	3.9	7.9	3.1	3.1	7.6	◎
17	4.7	4.9	4.7	3.0	3.2	4.4	◎
18	63.0	—	—	45.0	—	—	○
19	63.0	—	—	45.0	—	—	○
20	12.0	12.3	20.8	22.0	20.3	29.0	○

(7)

11

【0030】

12

* * 【表7】

表7 実施例3の評価結果

試料 No.	酸素透過量 (cc/m ² /day)			水蒸気透過量 (cc/m ² /day)			透明性
	直後	10日後	耐屈曲試験後	直後	10日後	耐屈曲試験後	
0	63.0	—	—	45.0	—	—	◎
2	1.0	1.2	45.0	2.2	2.2	33.0	×
21	4.5	4.6	15.8	5.3	5.4	9.9	◎
22	4.7	4.8	16.2	5.5	5.5	15.6	◎
23	5.0	4.9	16.7	5.6	5.5	15.4	◎
24	24.5	25.6	27.8	25.0	25.0	28.0	◎

【0031】

【発明の効果】 原料として液体の有機金属化合物を使用し、高分子フィルム上にプラズマCVD法によりコーティング被膜を形成させることによって、ガスバリア性に優れ、透明性も高く、さらに優れた耐屈曲性を有する安定した品質のガスバリア性複合フィルムを、比較的低真空度の装置で操作性よく容易に製造することができる。また、後処理として酸素プラズマ処理を行うことにより、コーティング被膜中のC原子を減少させる、すなわち、未反応の残留有機金属化合物を除去し、コーティング被膜を均一な組成にする効果がある。本発明の方法においては、有機Si化合物の外に有機Ti化合物、有機Al化合物又は有機Mg化合物を併用することにより、2種以上の金属酸化物を含むコーティング被膜を形成さ

せることができる。このような2種以上の金属酸化物を含むコーティング被膜を有するガスバリア性複合フィルムは、珪素酸化物単独のフィルムに比較して優れた耐屈曲性を有している。

【図面の簡単な説明】

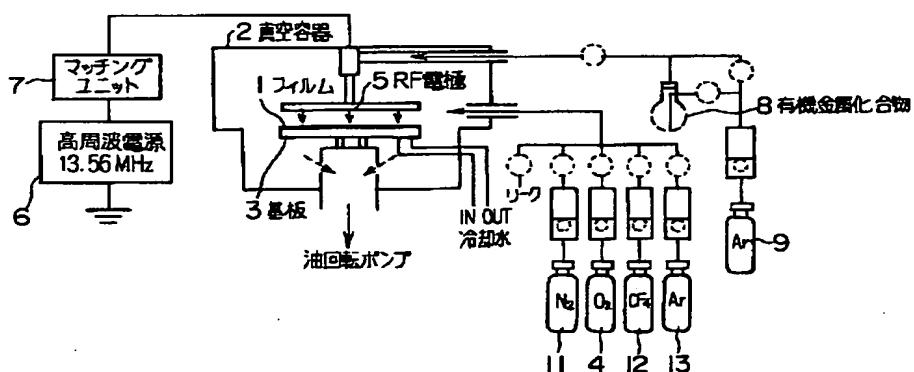
【図1】 実施例でガスバリア性複合フィルムの作製に使用した試験装置の概要図。

【図2】 実施例1における膜厚と酸素透過量との関係を示す図。

【図3】 実施例2における有機Al化合物の配合割合と酸素透過量との関係を示す図。

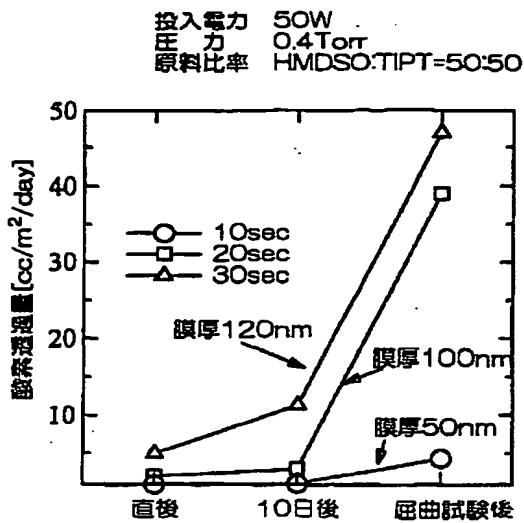
【図4】 実施例3における有機Mg化合物の配合割合と酸素透過量との関係を示す図。

【図1】

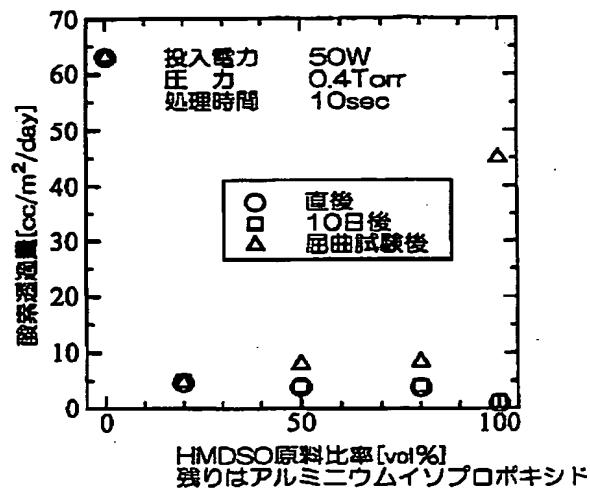


(8)

【図2】



【図3】



【図4】

